

Birch, Stewart et al.
(703) 205-8000
3811-0135A
New

Jin Yim et al.
12-15-03

청 1061



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0042448
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 06월 27일
Date of Application JUN 27, 2003

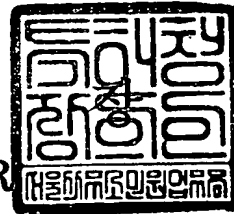
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 11 월 14 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.27
【발명의 명칭】	발광소자용 양자점 실리케이트 박막의 제조방법
【발명의 영문명칭】	Method for Producing Quantum Dot Silicate Thin Film for Light Emitting Device
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	김학제
【대리인코드】	9-1998-000041-0
【포괄위임등록번호】	2000-033491-4
【대리인】	
【성명】	문혜정
【대리인코드】	9-1998-000192-1
【포괄위임등록번호】	2000-033492-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	임진형
【성명의 영문표기】	YIM, Jin Heong
【주민등록번호】	671211-1122727
【우편번호】	305-728
【주소】	대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 108동 106호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	장은주
【성명의 영문표기】	JANG, Eun Joo
【주민등록번호】	701103-2690614
【우편번호】	442-814
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 1028-12번지 401호
【국적】	KR

【발명자】**【성명의 국문표기】**

안태경

【성명의 영문표기】

AHN, Tae Kyung

【주민등록번호】

710508-1017511

【우편번호】

133-847

【주소】

서울특별시 성동구 용답동 226-4 대일빌라 다동 105호

【국적】

KR

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인

김학제 (인) 대리인

문혜정 (인)

【수수료】**【기본출원료】**

20 면 29,000 원

【가산출원료】

11 면 11,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

0 항 0 원

【합계】

40,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

본 발명은 발광소자용 양자점 실리케이트 박막의 제조방법에 대한 것으로, 보다 상세하게는 양자점 표면 또는 양자점을 분산시키기 위한 매트릭스 물질에 양자점과 상호작용을 할 수 있는 작용기와 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물을 도입시켜 기계적, 열적 안정성이 우수한 양자점 실리케이트 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

【대표도】

도 2

【색인어】

양자점, 박막, 실리케이트, 졸-겔 반응성기, 실란

【명세서】**【발명의 명칭】**

발광소자용 양자점 실리케이트 박막의 제조방법 {Method for Producing Quantum Dot Silicate Thin Film for Light Emitting Device}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 졸-겔 반응성기를 가지는 실란화합물로 치환된 양자점의 구조를 나타내는 개략도,

도 2는 표면 개질된 양자점을 이용하여 제조되어 실록산 결합이 형성된 양자점 박막의 구조를 나타내는 개략도,

도 3은 실시예 3에서 제조된 양자점의 투과전자현미경(TEM) 사진,

도 4a 및 4b는 실시예 3에서 제조된 양자점의 자외선 분광기 흡수 스펙트럼 및 광여기 발광(photo luminescence) 스펙트럼,

도 5는 실시예 3에서 제조된 양자점의 박막 원소 분석(TEM-EDS) 결과, 및

도 6는 실시예 5에서 제조된 양자점 박막의 광여기 발광 스펙트럼이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <7> 본 발명은 발광소자용 양자점 실리케이트 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양자점 표면 또는 양자점을 분산시키기 위한 매트릭스 물질에 양자점과 상호작용을 할 수 있는 작용기와 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물을 도입시켜 기계적, 열적 안정성이 우수한 양자점 실리케이트 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <8> 양자점은 나노 크기의 반도체 물질로서 양자제한(quantum confinement)효과를 나타내는 물질이다. 이러한 양자점은 여기원(excitation source)으로부터 빛을 받아 에너지 여기 상태에 이르면, 자체적으로 해당하는 에너지 밴드갭(band gap)에 따른 에너지를 방출하게 된다. 따라서 양자점의 크기를 조절하게 되면 해당 밴드갭 (band gap)을 조절할 수 있게 되어 다양한 파장대의 에너지를 얻을 수 있게 된다.
- <9> 양자점 성장 제어 기술은 미래 반도체 소자의 개발 기술 가운데 가장 중요한 기술이다. MOCVD(metal organic chemical deposition)나 MBE(molecular beam epitaxy) 등은 반도체 박막을 단원자층 수준으로 제어 할 수 있으며, 양자점을 성장시키고 제어할 수 있는 좋은 성장 기술이라고 할 수 있다. 하지만, 주로 격자 부정합에 의하여 기상법으로 제조된 양자점은 양자점 자체의 결정성은 좋지만 밀도 및 균일도를 조절하는데 치명적인 결함이 있어, 현재까지 이러한 기술로는 상용화할 수 있는 소자를 실현하기가 어려운 것으로 알려져 있다.
- <10> 이러한 기상법으로 박막 위에서 양자점을 성장시키는 기술의 단점과 한계를 극복하고자, J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715(1993)에 공지된 바에 따르면 화학적인 습식 방법으로 양자

점을 합성하려는 시도가 개시되어 있다. 대부분의 화학적 습식 합성법으로는 배위가 가능한 유기 용매에서 결정을 성장시킬 수 있는 전구체 물질을 도포하여 결정이 성장되면서 유기 용매가 자연스럽게 양자점 결정 표면에 배위되어 분산제의 역할을 하게 되어 나노 크기의 양자점을 조절할 수 있게 된다. 미국특허 제6251303호와 제6444143호에 개시된 배위된 양자점은 대부분의 유기 용매에 잘 분산되고, 또한 표면에 배위된 유기 물질을 전하를 띤 물질로 치환하게 되면 유기 용매뿐 아니라 수용액에도 잘 분산시킬 수 있게 된다. 따라서 이렇게 배위된 물질을 치환하는 기술을 개발하게 되면 전자 회로, 고분자 물질, 생체 분자 등과도 호환성이 좋게 만들 수 있게 되어 양자점의 응용성을 다양한 범위에 적용할 수가 있게 된다.

<11> 분산제로 표면이 캡핑(capping)되어 있고 용액 내에서 안정하게 분산되어 존재하는 양자점을 다양하게 응용하기 위해서는 원하는 적용 대상과 호환성이 좋은 물질로 표면을 개질하는 것이 중요하다. 양자점을 EL 소자에 적용하기 위해서 다양한 종류의 전도성 고분자에 양자점을 섞어서 발광특성을 발현하게 할 수 있는데, 이때 보다 고르게 양자점을 고분자 매트릭스 내에서 분산시키기 위해서는 양자점의 표면에 고분자와 호환이 잘 되는 물질로 캡핑하거나, 고분자 자체에 양자점의 표면에 잘 캡핑될 수 있는 분자를 치환하여 합성하려는 시도도 공지되었다 [J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 8, 4390].

<12> 또한 양자점을 바이오 시스템에 적용하기 위해서는 친수성(hydrophilic) 표면을 만드는 것이 중요한데, 이 경우 말단에 술포네이트(sulfonate)나 아세테이트 이온(acetate ion)을 가지는 물질을 캡핑(capping)한 결과도 공지된 바 있다.

<13> 그러나, 현재까지 이러한 화학적 습식 방법(콜로이드 방법)으로 합성된 화합물 반도체 양자점은 II, VI족 화합물 반도체의 합성 방법에 한정되어 개발되어 있고, III, IV족이나, V족의 경우는 아직까지 확립된 방법이 연구되어 있지는 않은 단계이다.

<14> 화학적 습식 방법으로 양자점을 합성하였을 때의 가장 큰 장점 중 하나는 균일도를 좋게 할 수 있는 점인데, 이는 양자점을 합성한 뒤, 선택적 침전법으로 원심 분리하여 균일도를 증가시키는 방법 또는 전구체로 사용되는 물질을 디자인하거나 반응 조건을 조절하여 합성하는 단계에서 균일도를 증가시키는 방법을 사용할 수 있기 때문이다. 하지만, 이렇게 화학적 습식 합성법으로 얻어진 양자점은 근본적으로 대부분의 소자에 적용 가능하도록 하기 위해서는 재배열이 필수적이게 된다. 아직까지 수 나노 미터 정도의 크기의 물질을 정렬 구조를 갖고 재배열하는 기술은 많이 알려지지 않았다. 미국특허 제5751018호에 개시된 바에 따르면, 금(gold)나 알루미늄(aluminum) 같은 금속의 표면 위에 금속과 공유 결합이 가능한 황(sulfur)을 가진 디티올(dithiol)의 한쪽 황(sulfur)을 기판으로 사용되는 금속과 결합하여 단분자층(mono layer)를 형성하게 한 후 다른 쪽 황(sulfur)를 화합물 반도체 양자점의 표면과 결합할 수 있도록 하여 양자점의 단일막을 형성시키는 방법이 개발되었다. 하지만 발광효율을 증대시킬 수 있는 양자점 다중 분자층(multi layer)은 알려진 예가 없다. 또한, Journal of Applied Polymer, Vol 86., No 8.(1999)에 공지된 바에 따르면 유기 고분자 물질에 양자점을 분산시켜, 유기 EL 디바이스에 적용을 시도한 예가 있다. 하지만, 이렇게 유기고분자에 단순히 양자점을 섞어 박막을 만드는 경우는 양자점의 농도를 높이기도 어렵고, 열적 안정성도 떨어져 여러 가지 다른 디바이스에 적용하는데 한계를 지니게 된다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 양자점의 표면을 졸-겔(sol-gel) 반응성기를 가진 물질로 치환하여 개질한 다음 박막을 형성함

으로써 양자점간에 일정한 결합길이를 두고 실옥산 (siloxane) 공유결합을 통하여 단일막을 형성하여 박막내의 양자점 밀도를 높여 발광효율이 높은 막을 제공함을 목적으로 한다.

<16> 본 발명의 다른 목적은 양자점과 상호작용할 수 있는 작용기를 가지는 실리케이트 전구체와 양자점을 혼합하여 박막을 형성함으로써 양자점끼리의 엉킴이 없어 단일 양자점의 밴드갭(bandgap)을 유지할 수 있는 박막의 제조방법을 제공하는 것이다.

<17> 즉, 본 발명의 하나의 측면은 습식방법으로 제조된 1~100nm의 반도체 양자점의 표면을 포스핀(Phosphine) 계열, 아민(Amine) 계열, 또는 티올(Thiol) 계열의 작용기와 졸-겔 반응성을 가지는 실란 화합물로 치환한 후, 치환된 양자점을 졸-겔 반응시킨 뒤 기판 위에 코팅하거나, 기판 위에 코팅한 후 졸-겔 반응시켜 열처리하는 단계를 포함하는 양자점 실리케이트 박막의 제조방법에 대한 것이다.

<18> 본 발명의 다른 측면은 포스핀(Phosphine) 계열, 아민(Amine) 계열, 또는 티올(Thiol) 계열의 작용기와 졸-겔 반응성을 가지는 실란 화합물 및 실옥산계 모노머를 졸-겔 반응시켜 실리케이트 전구체를 제조한 후, 여기에 습식방법으로 제조된 1~100nm의 반도체 양자점을 혼합하고, 이를 기판 위에 코팅한 후, 열처리하는 단계를 포함하는 양자점 실리케이트 박막의 제조방법에 대한 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<19> 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

<20> 본 발명의 하나의 양상은 화학적 습식 방법을 통하여 얻어진 나노 크기의 화합물 반도체 양자점의 표면을 졸-겔 반응성기를 가진 분자로 치환한 후 치환된 양자점을 졸-겔 반응시켜

기계적, 열적으로 안정한 박막을 제조하는 방법에 관련된다. 이를 각 단계별로 상세하게 설명하면 다음과 같다.

<21> 양자점의 합성

<22> 본 발명에서 적용되는 양자점의 합성 방법은 하기 상술된 방법에 제한되지 않고 종래 기술로 공지된 모든 기술을 적용가능하다.

<23> 화학적 습식 방법을 통하여 콜로이드 상태의 나노 크기 양자점을 합성하기 위해서는 양자점의 표면을 안정하게 분산시킬 수 있는 용매를 사용한다. 이때 용매가 가지는 특성은 양자점의 표면에 배워할 수 있는 기능이 있어야 하고, 어느 정도의 벌키니스(bulkiness)를 가지고 있어 결정의 크기 성장 속도를 조절할 수 있도록 해야 하며, 결정 성장 온도에서 안정하게 존재하고, 양자점과 배워된 상태에서 콜로이드 입자를 분산시킬 수 있어야 한다. 이러한 용매는 알킬 포스핀(alkyl phosphine), 알킬 포스핀 옥사이드(alkyl phosphine oxide), 알킬 아민(alkyl amine) 등이 사용되며, 바람직하게는 포스핀(phosphine), 포스핀 옥사이드(phosphine oxide), 또는 질소가 양자점의 표면과 배워하는 특성을 가지고 있고, 알킬(alkyl)기의 길이가 약 8~16개 정도인, 끓는 점이 높고, 거대한(bulky) 알킬아민이 사용된다. 용매는 동시에 한 가지 종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<24> 이러한 용매는 공기 중에 비교적 안정하게 존재하지만, 온도가 높은 경우 산화되는 특성을 보일 수 있으므로 비교적 반응활성이 없는 분위기를 유지하기 위해 합성과정에서 질소나 아르곤 분위기를 유지할 필요가 있으며, 필요시 가압을 할 수도 있다.

<25> 반응은 적절한 용매와 분위기를 유지하고 반응계의 온도를 원하는 온도에 맞추어서 진행된다. 이때 반응계의 온도 분포가 없을수록 이상적이라고 할 수 있다. 결정이 성장하는 속

도에 맞추어 반응의 온도를 설정하게 되는데 이것은 합성하고자 하는 물질에 따라 차이가 있을 수 있으며 통상 25~500℃ 더욱 바람직하게는 25~350℃ 사이가 된다. 반응계의 온도가 일정 수준에서 유지되면, 양자점의 전구체 물질을 주입하게 되는데, 이때 모든 전구체가 동시에 반응계로 주입될 수 있도록 속도를 조절하는 것이 중요한 인자가 된다. 양자점의 전구체는 일반적으로 금속전구체(metal precursor)와 카고제나이드 전구체(chalcogenide precursor)를 따로 첨가하여 반응시키는 방법이 기존에 많이 알려져 있는 방법이며[J. Am. Chem. Soc. 115, 8706-8715(1993)], 단일계 전구체를 사용하여 열분해 시키는 방법도 사용할 수 있다 [J. Mater. Chem., 9, 2433-2437 (1999)]. 단일계 전구체를 사용하는 경우 용매로는 전구체를 잘 녹여 분산시킬 수 있고, 전구체 용액을 주입할 때 속도를 조절할 수 있도록 점도(viscosity)가 높지 않으며, 반응계에서 안정하게 존재하는 물질을 사용한다. 주로 피리딘(pyridine), 알킬아민 (alkyl amine), 알킬포스핀 (alkyl phosphine) 등을 사용한다. 전구체의 주입 후 전구체가 빠르게 반응계에 분산될 수 있도록 교반을 적절히 해주어야 하며, 반응 중 생기는 기체 등을 적절히 분출할 수 있도록 장치하여야 한다. 결정 형태의 양자점이 성장할 수 있도록 일정 시간을 유지하고 반응을 종료하거나, 코아-셸 (core-shell) 형태의 양자점을 합성할 경우는 코아(core)의 표면에 코팅(coating)하고자 하는 무기(inorganic) 물질의 전구체를 더 주입한다. 셸(Shell)에 해당하는 전구체를 주입할 경우는 모든 물질이 따로 핵을 생성하지 않고 이미 생성된 코아(core)의 표면 위에 도포(deposition)가 되도록 반응계 내에서 일정 농도를 넘지 않도록 천천히 주입하는 것이 중요하다.

<26> 양자점의 결정 성장을 멈추기 위해서는 반응계의 온도를 급격히 낮추어야 하는데, 이것을 위해서 끓는 점이 낮은 유기용매를 더하여 용매의 증발 (vaporization) 에너지로 열을 흡수

하여 결정성장을 멈출 수 있다. 투입된 용매의 양을 조절하여 반응계를 일정한 온도 이하로 낮추어 결정의 성장을 종료 (quenching)시킬 수 있게 된다.

<27> 이렇게 합성된 양자점은 콜로이드 상태로 용매 내에 분산되어 있으므로, 원심분리를 통하여 용매로부터 양자점을 분리해 낼 수 있다. 이 과정에서 합성 단계에서 분포를 가지는 양자점의 크기를 좀 더 선택적으로 줄이기 위해서는 선택적 침전법으로 양자점의 균일도를 증가시킬 수 있다. 선택적 침전법은 양자점 표면에 치환되어 있는 캡핑(capping) 물질과 친화도가 좋은 용매와 친화도가 좋지 않은 용매를 비율을 조절하여 원심 분리 할 때 침전 속도를 조절하여 양자점 크기를 분리해 내는 방법이다. 이렇게 원심분리를 통하여 얻어진 양자점은 유기 물질로 표면이 캡핑(capping) 되어 있으므로 대부분의 유기 용매에 쉽게 분산된다.

<28> 합성된 양자점은 반응 조건에 따라 여러 가지 형태를 얻을 수 있는데, 구(sphere), 막대기(rod), 별(star) 형태 등으로 얻을 수 있고, 고분해능 투과전자현미경(HRTEM)을 사용하여 양자점의 형태와 결정면 표면 등을 분석할 수 있다.

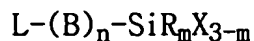
<29> 이러한 화학적 습식 방법으로 합성할 수 있는 반도체 양자점 중 가시광선을 발광할 수 있는 카드미움 셀파이드(CdS), 카드미움셀레나이드(CdSe), 카드미움텔러라이드(CdTe), 징크셀파이드(ZnS), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크텔러라이드(ZnTe) 등과 적외선 영역에서 발광할 수 있는 머큐리 텔러라이드(HgTe)의 나노 크기 입자등이 합성된 예가 최근 논문에 발표되고 있는 실정이다.

<30> 양자점 표면 치환

<31> 상기와 같이 제조된 양자점은 그 표면이 포스핀(phosphine) 계열, 아민 (amine) 계열 또는 아민(amine) 계열 작용기와 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물을 사용하여 개질된다.

<32> 상기 실란 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

<33> 【화학식 1】



<34> 상기 식에서 L은 티올기, 탄소수 1~5의 디알킬포스핀기 또는 디알킬아민기이고, B는 메틸렌기 또는 실옥시기(-Si-O-)이며, n은 1~50의 정수이고, X는 할로젠원자 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고, m은 0~2의 정수이다.

<35> 상기 화학식 1에서 L은 양자점 표면과 결합할 수 있는 작용기로 작용하며, X는 졸-겔 반응성기에 해당하며, B는 추후 졸-겔 반응에 의해 양자점 사이에 실록산결합이 형성되는 양자점 간의 일정한 거리를 확보할 수 있는 결합다리로 역할한다. 도 1은 이러한 실란 화합물이 치환된 양자점의 개략적인 구조를 나타내는 도면이다.

<36> 이러한 화합물의 구체적인 예로서는 멀캅토메틸메틸디에톡시실란
(mercaptomethylmethyldimethoxysilane), 3-멀캅토프로필메틸디메톡시실란
(mercaptopropylmethyldimethoxysilane), 3-멀캅토프로필트리에톡시실란
(mercaptopropyltriethoxysilane), 멀캅토프로필트리메톡시실란
(mercaptopropyltrimethoxysilane), 2-디페닐포스피노에틸트리에톡시실란
(2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane), 디페닐포스피노에틸디메틸에톡시실란
(diphenylphosphinoethyldimethylethoxysilane), 3-아미노프로필메틸디에톡시실란
(3-aminopropylmethyldiethoxysilane), 3-아미노프로필디메틸에톡시실란
(3-aminopropyldimethylethoxysilane), 3-아미노프로필트리에톡시실란
(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-아미노프로필트리메톡시실란

(3-aminopropyltrimethoxysilane), 4-아미노부틸트리메톡시실란

(3-aminobutyltrimethoxysilane), 3-(메타-아미노페녹시)프로필트리메톡시실란

(3-(m-aminophenoxy)propyltrimethoxysilane), 노르말-(2-아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란(n-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane) 등을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

<37> 상기 실란 화합물의 치환은 치환하고자 하는 물질을 고농도로 함유한 용액에 양자점을 분산시키고 25~200℃, 바람직하게는 25~100℃에서 환류시킨 후 원심분리하는 방법에 의한다. 이러한 과정을 수 차례 되풀이 하게 되면 원래 캡핑되어 있던 물질은 양자점의 표면에서 제거되고 원하는 물질로 치환된다. 원래 캡핑되어 있는 분자가 배위가 강하게 결합되어 치환 반응이 어려울 경우에는 피리딘 등으로 먼저 표면을 개질 한 후 끓는 점이 비교적 낮은 피리딘을 진공으로 제거하고 다시 치환하고자 하는 물질이 존재하는 용액으로 수 차례 환류와 원심분리 과정을 반복하여 표면을 치환할 수 있다.

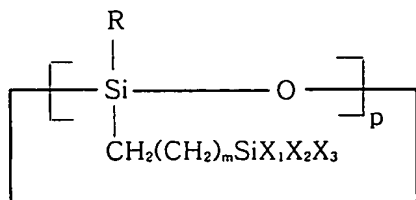
<38> 양자점 박막의 형성

<39> 상기에서 제조된 양자점은 말단에 졸-겔 반응성기가 위치하여 산 또는 염기 분위기에서의 졸-겔 반응시키는 것에 의해 양자점 사이의 실록산 결합을 유도할 수 있다.

<40> 박막을 형성하는 방법으로는 먼저 양자점을 졸-겔 반응이 일어날 수 있는 용매에 분산시킨 다음, 산 또는 염기 촉매를 더하여 졸-겔 반응을 진행시키고, 일정한 점도가 확보되면 기판 위에 코팅하고, 건조한 후 열처리를 하는 방법이 있다. 이와는 달리 말단에 졸-겔 반응성기가 배워진 양자점을 기판 위에 코팅한 후 산 또는 염기로 처리하여 기판 위에서 졸-겔 반응을 진행시킨 다음, 열처리 하여 박막을 제조하는 것도 가능하다.

- <41> 도 2는 상기와 같은 방법에 의해 형성된 양자점 박막의 개략적 구조를 나타내는 도면이다.
- <42> 본 발명의 다른 양상은 습식 화학법에 의해 제조된 양자점을 상용성이 좋은 실리케이트 전구체에 분산시킨 후에 기판에 코팅하여 양자점 실리케이트 박막을 제조하는 방법에 관련된다. 본 실시양상에서 양자점의 합성은 상기에서 설명된 바와 같으며 그 이외의 단계를 하기에서 보다 상세하게 설명한다.
- <43> 실리케이트 전구체의 제조
- <44> 실리케이트 전구체로는 포스핀 계열, 아민 계열 또는 티올 계열의 작용기와 졸-겔 반응성을 가지는 실란 화합물 및 실옥산계 모노머를 산 또는 염기분위기에서 가수분해반응 및 축합반응을 수반하는 졸-겔반응을 통하여 중량평균분자량 1000~100000, 바람직하게는 1000~10000 정도의 실옥산 수지를 제조하여 사용한다.
- <45> 이때 포스핀 계열, 아민 계열 또는 티올 계열의 작용기 및 졸-겔 반응성을 가지는 실란 화합물은 앞서 설명된 것과 동일하다.
- <46> 상기 실옥산계 모노머로서는 환형 구조의 실옥산 모노머 또는 케이지형 실록산 모노머를 단독으로 또는 혼합하여 사용한다. 또한 여기에 선택적으로 실란 화합물을 추가하여 졸-겔 반응을 진행하는 것도 가능하다.
- <47> 상기 환형 구조의 실옥산 모노머는 하기 화학식 2로 표시될 수 있으며, 산소 원자를 통해 규소원자가 결합된 환형구조이다.

<48> 【화학식 2】

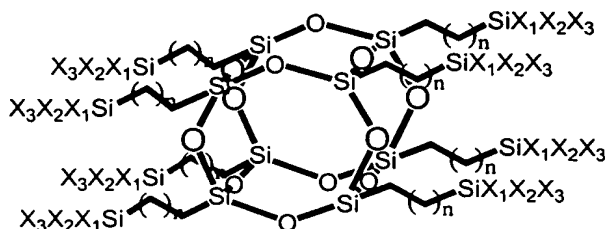


<49> 상기 식에서 R은 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이며, 상기 X_1 , X_2 , X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이고, p 는 3~8의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

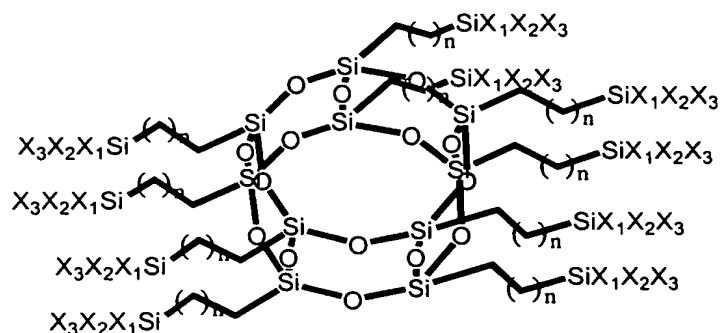
<50> 이러한 환형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<51> 상기 케이지형 구조의 실옥산 모노머는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되며, 산소원자를 통해 규소원자가 결합된 케이지형 구조이다.

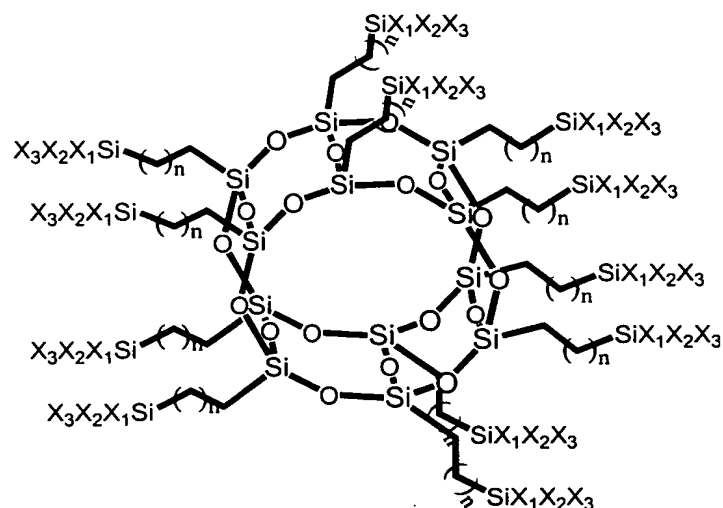
<52> 【화학식 3】



<53> 【화학식 4】



<54> 【화학식 5】

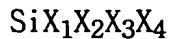


<55> 상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이며, 상기 X_1 , X_2 , X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이고, n 은 0~10의 정수이다.

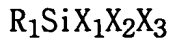
<56> 상기 케이지형 실옥산모노머의 제조방법은 특별히 제한된 것은 아니나, 금속촉매를 이용한 하이드로 실릴레이션 반응을 통하여 제조할 수 있다.

<57> 상기 실란 화합물은 하기 화학식 6, 7, 8로 표시된다.

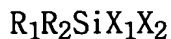
<58> 【화학식 6】



<59> 【화학식 7】



<60> 【화학식 8】



<61> 상기 식에서 R_1 , R_2 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이다.

<62> 상기 매트릭스 모노머를 제조하기 위한 축합반응에 사용되는 산촉매는 제한된 것은 아니나, 바람직하게는 염산(hydrochloric acid), 벤젠 술폰산 (benzenesulfonic acid), 옥살릭산 (oxalic acid), 포믹산(formic acid) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 촉매는 모노머에 대한 촉매의 몰(mol)비가 1:0.000001~1:10가 되는 범위에서 사용한다.

<63> 가수분해반응 및 축합반응 중에 사용되는 물의 양은 모노머에 있는 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위내에서, 바람직하게는 1.0~10.0의 범위 내에서 사용하고, 반응 온도는 0~200℃, 바람직하게는 50~110℃의 범위가 적당하다. 반응시간은 1시간~100시간이 적당하며, 더욱 바람직하게는 5~24시간이 좋다.

<64> 양자점 박막의 형성

<65> 상기에서 얻어진 실리케이트 전구체를 양자점과 혼합하여 기판 위에 코팅한 후 열처리하는 것에 의해 본 발명의 양자점 실리케이트 박막을 형성할 수 있다.

- <66> 본 발명에서 양자점 박막이 형성되는 기판으로 유리(Glass), 수정(quartz), 실리콘 웨이퍼(Si wafer), 실리카 도포 기판, 알루미늄 도포 기판 등을 사용할 수 있다.
- <67> 상기 혼합물을 코팅하는 방법으로는 일반적으로 사용되는 드롭캐스팅(drop casting), 스펀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing) 등의 코팅방법을 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직한 도포방법은 드롭캐스팅과 스펀코팅이다. 용매를 사용하는 경우에는 코팅된 기판으로부터 용매를 증발시켜 혼합 조성물 막이 기판상에 침착되게 한다. 이때 주위 환경에 노출시키는 것과 같은 단순 공기 건조법, 경화 공정의 초기 단계에서 진공을 적용하거나 약하게 가열하는 법(100℃이하)과 같은 증발에 적합한 수단을 사용한다.
- <68> 상기와 같이 혼합물을 기판에 도포 시킨 후, 이 막을 특정시간 동안 150℃~600℃, 바람직하게는 200℃~450℃의 온도로 가열함으로써 경화시켜 균열이 없는 불용성 피막을 형성시킨다. 코팅 막을 가열할 때의 분위기는 불활성기체 분위기, 또는 진공분위기에서 시행될 수도 있다. 이때 경화시간은 100시간까지 시행할 수 있으나, 바람직하게는 30분에서 24시간 동안 진행된다. 균열이 없는 피막이란 1000배율의 광학현미경으로 관찰할 때, 육안으로 볼 수 있는 임의의 균열이 관찰되지 않는 피막을 뜻하며, 불용성 피막이란 코팅대상 물질을 침착시켜 막을 형성시키는 용매 또는 수지를 도포시키기에 유용한 것으로 기술된 용매에 본질적으로 용해되지 않는 피막을 말한다.
- <69> 이하에서 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.

<70> 실시예 1: 노란색 발광 카드미움 설파이드 양자점 합성

<71> 트리옥틸아민(trioctyl amine) 용매 2.5ml를 환류 냉각기(reflux condensor)가 설치된 25ml 플라스크에서 교반하면서 온도를 180℃로 조절하였다. 카드미움 디티오 디에틸 카바메이트(cadmium dithio diethyl carbamate) 50mg을 트리옥틸 포스핀(trioctyl phosphine) 0.9ml에 녹이고, 이것을 용매에 빠르게 주입하였다. 반응 시간이 약 10분 정도 경과한 후에 징크 디티오 디에틸 카바메이트(zinc dithio diethyl carbamate) 20mg를 트리옥틸 포스핀 0.3ml에 녹인 용액을 한방울씩 천천히 더하였다. 징크 디티오 디에틸 카바메이트를 첨가하고 약 5분 후에 반응기의 온도를 낮추고, 에탄올을 더하여 반응을 종료(quenching)시켰다. 원심 분리를 하여 합성된 양자점을 분리하여 톨루엔 용매에 분산시켰다. 합성된 화합물 반도체 양자점의 광여기 스펙트럼은 536nm에서 노란색으로 발광을 하는 것을 확인하였다.

<72> 실시예 2: 푸른색 발광 카드미움 설파이드 양자점 합성

<73> 카드미움 카바메이트(cadmium carbamate)가 녹아있는 트리옥틸 포스핀을 준비된 용매에 빠르게 주입한 후, 반응 시간을 약 7분 정도 조절한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 원심 분리를 하여 합성된 양자점을 분리하여 톨루엔 용매에 분산시켜서 얻은 화합물 반도체의 광여기 스펙트럼은 470nm에서 발광을 하였으며, 푸른 색을 띠는 것을 확인하였다.

<74> 실시예 3: 알콕시 실란 화합물 양자점 치환

<75> 실시예 1에서 제조된 카드미움 설파이드 양자점 용액에 3-머캅토프로필트리메톡시실란 (3-Mercaptopropyltrimethoxysilane)을 5mM 농도로 맞추어 첨가하여 24시간 동안 교반하면서 70℃에서 환류시켰다. 표면으로부터 떨어져 나온 분산제를 제거하기 위해, 환류한 용액을 원심분리하고 침전된 양자점을 다시 톨루엔에 분산시키고 머캅토프로필트리메톡시실란을 5mM의 농도로 첨가하여 24시간동안 교반하면서 환류하였다. 이런 과정을 수회 되풀이하여 표면이 대부분 머캅토프로필트리메톡시실란으로 치환된 양자점을 제조하였다. 원심분리 후 치환된 양자점은 부탄올에 분산 시켜서 안정하게 보관하였다. 고해상도전자투과현미경(HRTEM)으로 관찰한 결과 도 3과 같이 직경 3nm의 치환된 양자점이 존재함을 확인할 수 있었다.

<76> 도 4a 및 4b는 상기에서 제조된 양자점 용액의 자외선 분광 흡수 스펙트럼과 광여기 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 4a에서 자외선(UV)흡수 파장은 약 398nm에서 나타났고, 도 4b 광여기 스펙트럼은 536nm에서 나타났으며, 이 파장대는 머캅토프로필트리메톡시실란이 치환된지 않은 양자점의 그것들과 일치한다.

<77> 도 5는 상기에서 제조된 양자점의 원소분석(EDS) 결과를 나타내는 도면으로서, 표면에 존재하는 실리콘원자를 확인하여 양자점 표면에 머캅토프로필트리메톡시실란이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

<78> 실시예 4: 노란색 발광 양자점 실리케이트 박막의 제조

<79> 실시예 3에서 제조된 양자점을 기판 위에 도포하기 위해서, 드롭캐스팅을 실시하였다. 일차적으로 부탄올 용매내에 존재하는 양자점들간의 축합 반응을 유도하기 위해서 70℃에서 1 시간동안 pH 8에서 졸-겔(sol-gel) 반응을 실시한 후, 유리 기판 위에 드롭캐스팅을 하였다.

다음으로 기판을 공기 중에서 24시간동안 건조시키고, 250℃에서 1시간 열처리시켜 졸-겔 반응을 완전히 진행시켜 양자점 실리케이트 박막을 제조하였다.

<80> 박막의 광여기 스펙트럼은 559nm에서 강한 PL 피크를 나타내었으며, 실시예 1에서 보여준 용액 상에 존재하는 양자점의 발광 파장을 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

<81> 실시예 5: 파란색 발광 양자점 실리케이트 박막의 제조

<82> 양자점을 분산시키는 실리케이트 전구체를 제조하기 위해서 상온에서 50ml 반응기에 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라(트리메톡시실릴에틸)시클로테트라실옥산 (2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetra(trimethoxysilylethyl) cyclotetrasiloxane) 모노머 1g과 3-메르kap토프로필트리메톡시실란 (mercaptopropyltrimethoxy silane) 4g을 부탄올 7.5ml에 용해시켰다. 이 반응기를 0℃로 낮춘 후에 물 2.64g과 0.01M 염산 0.25g을 천천히 가하였다. 반응기를 90℃로 승온하고 1시간30분 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 실옥산 공중합체를 30분간 상온에서 진공건조하여 점도가 있는 실리케이트 전구체를 제조하였다. 상기에서 제조된 실리케이트 전구체와 실시예 2에서 제조된 파란색 양자점을 양자점의 함량이 총 고형분 함량에 약 15중량%이 되도록 용매에 혼합하였다. 상기 양자점 용액을 기판 위에 도포하기 위해서, 드롭 캐스팅을 실시하였다. 코팅된 기판을 공기 중에서 72시간동안 건조시키고, 250℃에서 1시간 열처리 해주어 졸-겔 반응을 완전히 진행시켜 양자점 실리케이트 박막을 제조하였다. 도 6는 상기과정을 통하여 제조된 양자점 박막의 광여기 스펙트럼을 나타낸다. 양자점 박막의 광여기

스펙트럼은 440nm에서 강한 피크를 나타내었으며, 실시예 2에서 보여준 용액 상에 존재하는 양자점의 발광 파장을 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다.

【발명의 효과】

<83> 본 발명의 방법에 의해 제조된 실리케이트 박막은 기존의 유기고분자 막에 비하여 열적, 기계적으로 안정하기 때문에 여러 가지 디바이스(device)에 적용가능하다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

습식방법으로 제조된 1~100nm의 반도체 양자점의 표면을 포스핀(Phosphine) 계열, 아민(Amine) 계열, 또는 티올(Thiol) 계열의 작용기와 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물로 치환한 후, 치환된 양자점을 졸-겔 반응시킨 뒤 기판 위에 코팅하거나, 기판 위에 코팅한 후 졸-겔 반응시켜 열처리하는 단계를 포함하는 양자점 실리케이트 박막의 제조방법.

【청구항 2】

포스핀(Phosphine) 계열, 아민(Amine) 계열, 또는 티올(Thiol) 계열의 작용기와 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물 및 실옥산계 모노머를 졸-겔 반응시켜 실리케이트 전구체를 제조한 후, 여기에 습식방법으로 제조된 1~100nm의 반도체 양자점을 혼합하고, 이를 기판 위에 코팅한 후, 열처리하는 단계를 포함하는 양자점 실리케이트 박막의 제조방법.

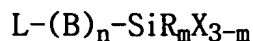
【청구항 3】

제 1항 또는 2항에 있어서, 양자점은 카드뮴셀레나이드(CdSe), 카드뮴설파이드(CdS), 카드뮴텔레라이드(CdTe), 징크셀레나이드(ZnSe), 징크설파이드(ZnS), 징크텔레라이드(ZsTe), 또는 머큐리텔레라이드(HgTe)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 박막 제조방법.

【청구항 4】

제 1항 또는 2항에서 있어서, 인 계열, 아민 계열, 또는 티올 계열의 반응성기 및 졸-겔 반응성기를 가지는 실란 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 방법

[화학식 1]



상기 식에서 L은 티올기, 탄소수 1~5의 디알킬포스핀기 또는 디알킬아민기이고, B는 메틸렌기 또는 실옥시기(-Si-O-)이며, n은 1~50의 정수이고, X는 할로젠원자 또는 탄소수 1~10의 알콕시기이며, R은 탄소수 1~10의 알킬기이고, m은 0~2의 정수이다.

【청구항 5】

제 4항에 있어서, 상기 실란 화합물이 mercaptomethylmethyldimethoxysilane, 3-mercaptopropylmethyldimethoxysilane, 3-mercaptopropyltriethoxysilane, mercaptopropyltrimethoxysilane, 2-diphenylphosphinoethyltriethoxysilane, 2-diphenylphosphinoethyldimethylethoxysilane, 3-aminopropylmethyldiethoxysilane, 3-aminopropyltrimethoxysilane, 3-aminopropyltriethoxysilane, 3-aminobutyltrimethoxysilane, 3-(m-aminophenoxy)propyltrimethoxysilane, 및 n-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 6】

제 1항 또는 2항에 있어서, 양자점 박막이 형성되는 기판으로 유리(Glass), 수정(quartz), 실리콘 웨이퍼(Si wafer), 실리카 도포 기판, 또는 알루미나 도포 기판을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 7】

제 1항 또는 2항에 있어서, 양자점을 기판 위에 코팅하기 위하여 드롭캐스팅(drop casting), 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 분무코팅(spray coating), 흐름코팅(flow coating) 또는 스크린 인쇄(screen printing)를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

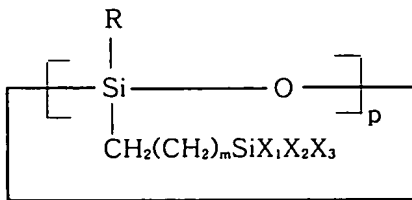
【청구항 8】

제 1항 또는 2항에 있어서, 졸-겔 반응에서 가수분해반응 및 축합반응 중에서 촉매는 모노머에 대한 촉매의 몰(mol)비가 1:0.000001~1:10가 되는 범위에서 사용되고, 물은 모노머에 있는 반응성기에 대한 당량으로 1.0~100.0의 범위 내에서 사용하며, 반응 온도는 0~200℃ 범위이며, 반응시간은 1시간~100시간인 것을 특징으로 하는 방법.

【청구항 9】

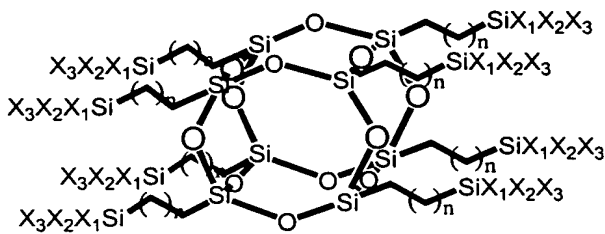
제 2항에 있어서, 상기 실옥산계 모노머로는 하기 화학식 2로 표시되는 환형 구조를 가지는 실옥산 모노머 또는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 케이지형 구조를 가지는 실옥산 모노머를 사용하거나, 여기에 선택적으로 하기 화학식 6 내지 9로 표시되는 실란 화합물을 추가로 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

[화학식 2]

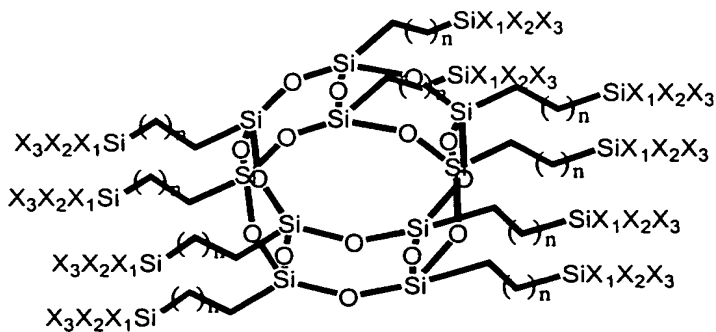


상기 식에서 R은 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이며, 상기 X_1 , X_2 , X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이고, p 는 3~8의 정수이고, m 은 0~10의 정수이다.

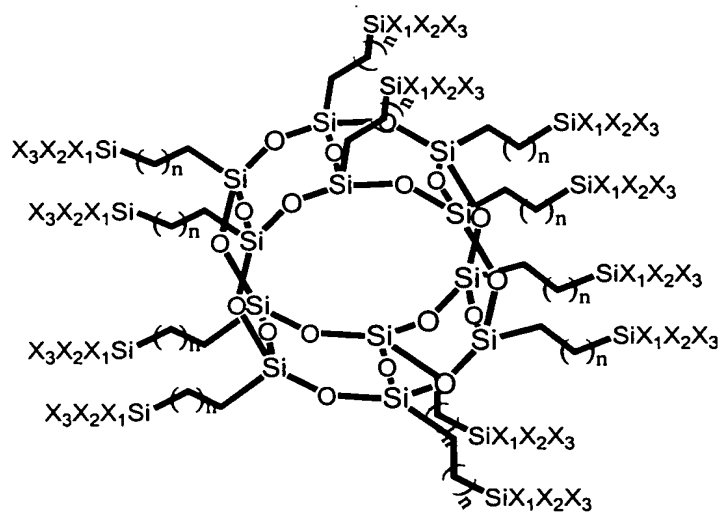
[화학식 3]



[화학식 4]

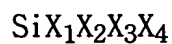


[화학식 5]

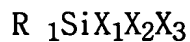


상기 식에서 X_1 , X_2 , X_3 는 각각 독립적으로 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이며, 상기 X_1 , X_2 , X_3 중 적어도 하나는 가수분해가능한 작용기이고, n 은 1~10의 정수이다.

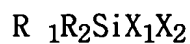
[화학식 6]



[화학식 7]



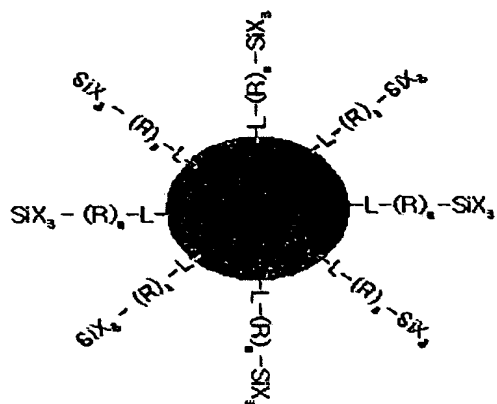
[화학식 8]



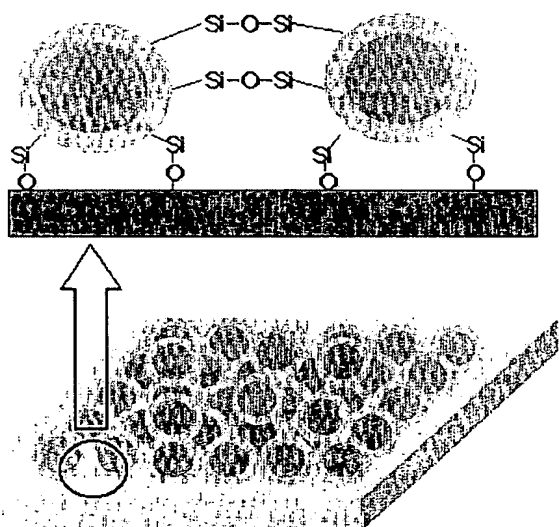
상기 식에서 R_1 , R_2 는 독립적으로 수소원자, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 3~10의 시클로알킬기 또는 탄소수 6~15의 아릴기이고, X_1 , X_2 , X_3 는 독립적으로 탄소수 1~10의 알콕시기 또는 할로젠원자이다.

【도면】

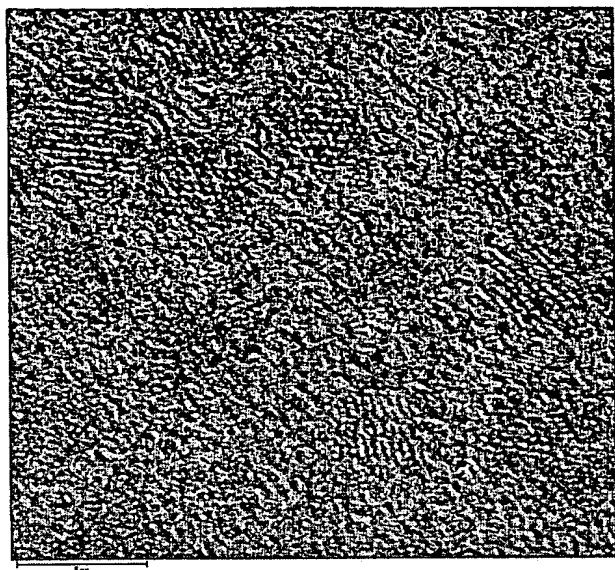
【도 1】



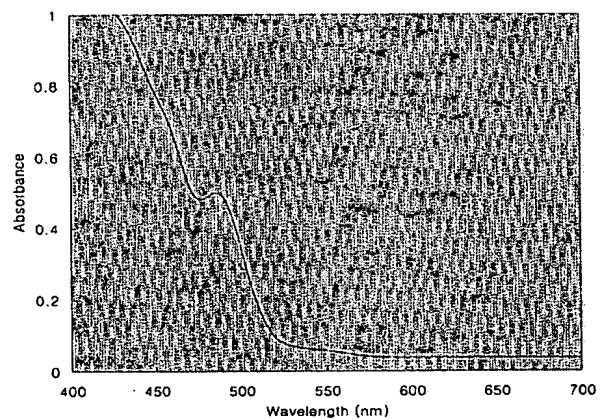
【도 2】



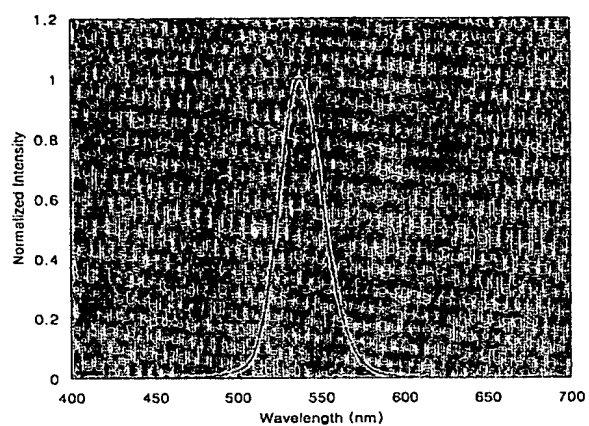
【도 3】



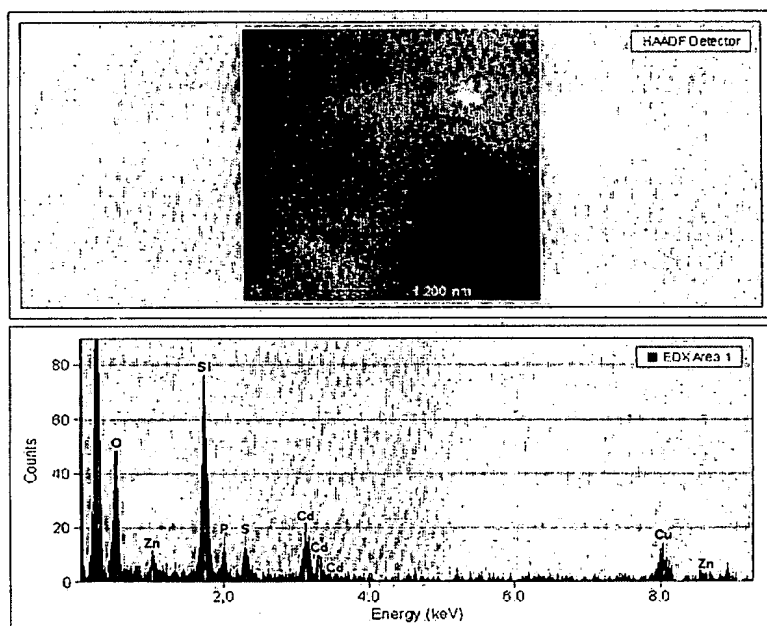
【도 4a】



【도 4b】



【도 5】





1020030042448

출력 일자: 2003/11/20

【도 6】

